

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

**Studium sklokeramických povlaků v kontaktu
s biologickým prostředím**

Study of the Glass Ceramics Coatings in Contact with
Biological Environment

Student:

Kateřina Sittová

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Ostrava 2016

Zadání bakalářské práce

Student: **Kateřina Sittová**
Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 2303R002 Strojírenská technologie
Téma: **Studium sklokeramických povlaků v kontaktu s biologickým prostředím**
Study of Glass Ceramics Coatings in Contact with Biological Environment
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte rozbor současného stavu použití sklokeramických povlaků v praxi.
2. Prostudujte výrobu a vlastnosti sklokeramických povlaků.
3. Prostudujte vliv biologického prostředí na vlastnosti sklokeramických povlaků.
4. Navrhněte metodiku experimentálních prací.
5. Proveďte experimentální práce a zpracujte technickou zprávu.

Seznam doporučené odborné literatury:

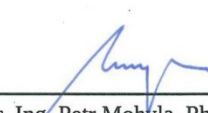
MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vydání. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.
PODJUKLOVÁ, J., HRABOVSKÁ, K., BARČOVÁ, K., ŠTĚPÁNEK, I.: *Nové obzory v poznání vlastností sklokeramických smaltových povlaků*. VŠB – TU Ostrava, 2010. 135 s. ISBN 978-80-248-2339-3.
Vyhláška 38/2001 Sb., 186/2003 Sb., Vyhláška Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy.
SCHMIDT, R.: *Werkstoffverhalten in biologischen Systemen*. Springer, VDI, Berlin, 1999.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.**

Datum zadání: 11.12.2015
Datum odevzdání: 16.05.2016





doc. Ing. Petr Mohyla, Ph.D.
vedoucí katedry



doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala všem, bez jejichž pomoci by tato práce nebyla dokončena. Především děkuji své rodině, manželovi, dětem a rodičům, za jejich podporu a trpělivost po dobu celého studia.


Dále děkuji Ing. Daniele Pavelkové, za cenné rady a pomoc při vykonávání experimentálních prací, konzultace, připomínky a poskytnutí materiálů.

Obzvláště pak děkuji doc. Ing. Jitce Podjuklové, CSc., za přínosné rady vedoucí ke zdárnému dokončení mé práce.

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 16.5.2016

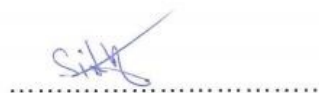


Kateřina Sittová

Prohlašuji, že

- jsem byla seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou (bakalářskou) práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé kvalifikační práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě: 16.5.2016



Kateřina Sittová

Kateřina Sittová
Kamenná 118
789 74 Kamenná

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

SITTOVÁ, K. Studium sklokeramických povlaků v kontaktu s biologickým prostředím.: *bakalářská práce*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2016, 50 s. Vedoucí práce: Podjuklová, J.

První část této bakalářské práce je zaměřena na teoretické znalosti z oblasti sklokeramických - smaltových povlaků, jejich vlastností a technologií nanášení. Dále pak na biologické materiály a jejich kontakt s povlaky.

Experimentální část bakalářské práce se zabývá nejen výběrem a předúpravou vzorků, ale především jejich smaltováním a následnou aplikací do biologického prostředí. Tímto prostředím byl zvolen roztok o koncentraci 9g soli na 1 l vody. Nedílnou součástí je měření drsnosti a pořizování fotodokumentace povrchu materiálu před vložením do fyziologického roztoku a následně pak po jeho vyjmutí.

Výsledkem experimentu je vyhodnocení vlivu biologického prostředí na sklokeramické povlaky.

ANNOTATION OF MASTER THESIS

SITTOVÁ, K. Study of the Glass Ceramics Coatings for Use in Biological Environment.: *Bachelor Thesis*. Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Technology, 2016, 50 p. Advisor bachelor thesis: Podjuklová, J.

The theoretical part of this thesis is focused on glass-ceramic smalt coating theory, its characteristics and the technologies of their spreading. Furthermore, the focus is on biological materials and their contacts with coatings.

The experimental part of this thesis is not only focused on samples selection and their pre-treating, but mostly on their enameling followed by application into a biological medium. This medium represents a fusion of water (1 liter) and salt (9 grams). Surface roughness measurements and photo-documentation taken both, before and after the materials are immersed into the physiological fluid, is also included.

The whole experiment results in evaluation of the biological medium influence over glass-ceramic coating.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÉHO ZNAČENÍ.....	9
ÚVOD.....	10
1. HISTORIE	11
2. POVRCHOVÉ ÚPRAVY.....	12
2.1. Rozdělení povrchových úprav	12
2.2. Čištění a předběžné úpravy	12
3. SKELNÉ A KRYSTALICKÉ POVLAKY	13
3.1. Technologie smaltování	13
3.2. Druhy smaltovaných povlaků	13
3.2.1. Smalty na ocelový plech	14
3.2.2. Smalty na litinu	14
3.2.3. Smalty na neželezné kovy	14
3.2.4. Smalty základní	14
3.2.5. Smalty krycí	15
3.2.1. Smalty jednovrstvé	15
3.3. Fyzikální vlastnosti smaltů	15
3.4. Korozní vlastnosti smaltů	15
3.5. Tepelné vlastnosti smaltů	16
3.6. Mechanické vlastnosti smaltů	16
3.7. Termické vlastnosti smaltů	17
3.7.1. Odolnost proti vysokým a nízkým teplotám	17
3.7.2. Odolnost proti náhlým změnám teploty	17
3.7.3. Tepelná vodivost	17
3.8. Optické vlastnosti smaltů	17
3.8.1. Barevná charakteristika smaltů	17
3.8.2. Zákal smaltu	17
3.8.3. Lesk smaltu	17
3.9. Chemické vlastnosti smaltů	18
3.9.1. Odolnost smaltů v kyselém prostředí	18
3.9.2. Odolnost smaltů v alkalickém prostředí	18
3.9.3. Odolnost smaltů v prostředí horké vody a páry	19
3.9.4. Odolnost smaltů v agresivních atmosférách	19
3.9.5. Odolnost smaltů proti roztokům pracích prášků	19
3.9.6. Zdravotní nezávadnost smaltů	19

4. TECHNOLOGIE SMALTOVÁNÍ – TECHNOLOGICKÝ POSTUP	20
4.1. Předúprava povrchu	20
4.1.1. Chemická předúprava povrchu	20
4.1.2. Mechanická předúprava povrchu	22
4.2. Příprava smaltéřské suspenze – břčky	22
4.3. Nanášení smaltu	23
4.3.1. Nanášení smaltů za mokra	23
4.3.2. Nanášení smaltů za sucha	22
4.4. Sušení smaltu	26
4.4.1. Sušení na volném vzduchu	26
4.4.2. Sušení v sušárnách	26
4.5. Vypalování smaltu	26
4.5.1. Vypalování pece	27
5. BIOAKTIVNÍ SKLOKERAMIKA NAHRAZJÍCÍ KOST	28
5.1. Inertní biokeramika	28
5.2. Resorbovatelná biokeramika	28
5.3. Bioaktivní materiál	28
6. BIOAKTIVNÍ TITAN	29
7. VYUŽITÍ TITANU V LÉKAŘSTVÍ	30
7.1. Zubní implantáty	30
7.2. Kloubní implantáty	32
7.3. Meziobratlové ploténky	33
7.4. Systém pro hrudní osteosyntézu	33
8. METODIKA EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ	35
9. PROVEDENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ	35
9.1. Výběr zkušebních vzorků	35
9.2. Odmaštění zkušebních vzorků	37
9.3. Smaltování zkušebních vzorků	38
9.3.1. Technologický postup tvorby smaltového povlaku	38
9.3.2. Sklovitý povlak použitý při smaltování	39
9.3.3. Nanesení smaltového povlaku	39
9.3.4. Vypalování sklovitého povlaku	40
9.4. Aplikace vzorků v prostředí biologického média	43
9.5. Mikroskopická analýza povrchu vzorku	44
10. VYHODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ	45
10.1. Vyhodnocení měření drsnosti základních materiálů	45
10.2. Vyhodnocení měření drsnosti vypálených vrstev smaltů	46

10.3. Vyhodnocení měření drsnosti po vytažení z fyziologického roztoku	46
10.4. Grafické zhodnocení rozdílů drsnosti povrchu sklokeramických povlaků před vložení do fyziologického roztoku a po vytažení	47
11. ZÁVĚR	48
12. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	49

Seznam použitých značek a symbolů

Veličina	Popis
SiO ₂	oxid křemičitý
Ra	střední aritmetická úchylka profilu [μm]
Rz	největší výška profilu [μm]
pH	stupnice kyselosti a zásaditosti
T	teplota [°C]
Ti	Titan
σ	pevnost [MPa]
λ	tepelná vodivost [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]

Úvod

Smaltování má kořeny v zemích dálného východu. Do Evropy se tato technologie dostala v 5. až 7. století n. l. a dalo by se říct, že tato metoda se stala stěžejní pro povrchové úpravy materiálu – povlaky.

Jsou to vlastně technologické procesy, jimiž dosahujeme zlepšení vlastností povrchu za účelem zvýšení odolnosti proti korozi, zlepšení funkčních vlastností jako je např. zvýšení odolnosti proti opotřebení, zlepšení třecích vlastností, elektrických vlastností, řešení designu atd. Smaltování se využívalo i ke zdobení šperků. V současnosti lze využít tzv. domácí smaltování. Za pomoci speciálního pudru tak lze dekorovat materiály jako je např. kov, sklo či kámen, které vydrží zapékací teplotu do 180°C.

Hlavní funkcí sklovitých a keramických povlaků je ochrana podkladového materiálu (kovu, keramiky) před vlivy okolního prostředí. [1]

Aplikací keramických povlaků se rozumí tepelná povrchová úprava, při které se vytváří sklovitá vrstva na kovovém podkladu. Vrstva smaltu je svou podstatou technické sklo, složitého chemického složení upraveného tak, aby bylo schopné vytvářet celistvé vrstvy na kovovém podkladu a tyto pak na finálním výrobku splňovaly funkční požadavky. [2]

V současné době se smaltu využívá i v lékařství při povlakování kloubních náhrad a ortopedických implantátů. Tyto implantáty se vyrábějí z titanu a jeho slitin, jejichž hlavní výhodou je biokompatibilita, neboli schopnost těla a jeho tkáně přijmout náhradu bez komplikací a alergické reakce. V zubním lékařství je kovová zubní náhrada pokryta vrstvou dentální keramiky, čímž se stává pevnější a odolnější.

Vzhledem k vzrůstajícím nárokům lékařů a pacientů ve zdravotnictví, je tedy otázka studia sklokeramických povlaků v biologickém prostředí hodna prozkoumání a nalezení hodnotných poznatků potřebných ke zdokonalení spolehlivosti a funkčnosti.

1. Historie

Technologie smaltování byla používána již ve starověkých zemích dálného východu (Japonsko, Indie, Čína) a také v Egyptě. Výraznější zlom v použití smaltu nastal v období Byzance, kdy se jím zdobily reliéfy z kovů. V 5. až 7. století n. l. byla technologie smaltování přenesena i do Evropy.

Smaltování se využívalo především jako zdobící prvek na šperky. V českých zemích je nejstarší použití smaltu zaznamenáno na českých korunovačních klenotech (svatováclavská koruna) a na kříži Přemysla Otakara II. V ozdobnictví byly nejdříve používány barevné smalty na zlatě, výjimečně na stříbře. Až později s výrobou smaltovaných odznaků se objevuje na tombaku, což je vlastně smaltovatelná mosaz.

Speciální odnoží ozdobného smaltěřství je tzv. limožský smalt. Jde o ruční malbu, většinou miniatur, štětcem, za použití vypalovacích keramických barvitek na bílý již vypálený smalt, který se s barvítky opět vypaluje.

Smalt jako povrchová úprava kovů, litin a plechů za účelem ochrany proti korozi a povětrnostním vlivům je použita v 19. století (kolem r. 1850). Smaltovaly se nejdříve železné nádoby na vodu, pak i pekáče, kbelíky a i celé litinové vany na koupání. Smaltované nádoby odolávaly rzi a bylo možné je keramickými barvami zdobit.

K nanášení smaltu se používalo sypání suchého smaltu sítkem nebo později máčení v mokré smaltové kaši, což byl vlastně vířený smaltový pudr ve vodě. Smalt se poté před vypálením musel pečlivě vysušit. Teplota pro vypalování smaltu na kov leží mezi 750–850 °C a její působení je velmi krátké. Teplota vypalování keramických barvitek do smaltu je mezi 700–750°C.

V současné době mají smalty široké pole působnosti v celém průmyslu. Mezi jednotlivé odvětví patří automobilový, chemický, potravinářský průmysl a mnoho dalších. Velký význam mají sklokeramické povlaky i v zubním lékařství při metalo-keramice, kdy je zubní náhrada zhotovena z kovu a tavením pokryta vrstvou dentální keramiky. [5]

2. Povrchové úpravy

Povrchové úpravy materiálu jsou technologické procesy, jimiž dosahujeme zlepšení vlastností povrchu za účelem zvýšení odolnosti proti korozi, zlepšení funkčních vlastností (např. zvýšení odolnosti proti opotřebení, zlepšení třecích vlastností, elektrických vlastností apod.), řešení designu apod. [1]

2.1. Rozdělení povrchových úprav

- podle účelu
- podle charakteru
- podle způsobu vytvoření povrchové vrstvy

Při povrchových úpravách se využívá celé řady technologií, které se někdy nazývají konečné, finální technologie. Těmto technologiím je v poslední době věnována velká pozornost, neboť mnohdy rozhodují o životnosti a funkčních vlastnostech materiálu samotného výrobku a také o jeho vzhledu. [1]

2.2. Čištění a předběžné úpravy

Povrch kovů je znečištěn jednak látkami vázanými k povrchu mechanicky (mastnoty, prach, zbytky past, mazadel apod.) a jednak látkami vázanými chemicky (oxidy, rez, okuje apod.). Před aplikací povrchových úprav je nutno povrch kovu těchto nečistot zbavit a vytvořit kovově čistý povrch.

Mechanicky vázané nečistoty odstraňujeme odmašťováním, chemicky vázané nečistoty obvykle mořením, nebo mechanickými úpravami (otryskávání, broušení, omílání). [1]

3. Skelné a krystalické povlaky

Sklovité a keramické povlaky chrání podkladový materiál (kov, keramiku) před vlivy okolního prostředí. Jedná se o smalty a glazury na bázi silikátových skel, dále o keramické (nejčastěji oxidické) povlaky, obvykle nanášené žárovým stříkáním na kovový nebo i nekovový materiál. Pojem smalt se používá pro povlaky na kovovém podkladě, glazura pro obdobné povlaky na keramických výrobcích. Realizují se také kombinované sklokeramické, nebo kovokeramické povlaky.

Smalty a glazury jsou nanášeny většinou v podobě vodních suspenzí sklovitých fází, ale také práškových částic, kde vypalováním vznikne sklovitý povlak. [1]

3.1. Technologie smaltování

Smalt je svou podstatou, jakož i způsobem výroby sklo poměrně komplikovaného chemického složení, které se nanáší – je natavováno na kovový podkladový materiál a vytvoří s ním integrovaný kompozitní systém. [4] [1]

3.2. Druhy smaltovaných povlaků

Hlavní složkou ve výrobě sklovitého smaltovaného povlaku je smaltéřská frit, která převážnou měrou určuje jeho funkční a technologické vlastnosti. Frita je sklovitý anorganický materiál, vzniklý tavením smaltéřských surovin (kmene). Tato tavenina speciálního chemického složení se prudce ochladí, nejčastěji litím do vody - granálie nebo mezi válce chlazené vodou – šupiny.

Podle tohoto složení a podle druhu kovu, pro který je povlak určen se smalty dělí:

- smalty na ocelový plech
- smalty na litinu
- smalty na neželezné kovy

Podle funkce pak smalty dělíme:

- základní
- krycí
- jednovrstvé

Vytvoření dokonalého spojení mezi smaltovaným povlakem a základním kovem je hlavním požadavkem, který má zaručit jeho použitelnost jako dokonalé povrchové úpravy. [4] [1]

3.2.1. Smalty na ocelový plech

Ocelové plechy se používají k výrobě spotřebního zboží a na průmyslové smaltování. Běžnou technologií smaltování oceli je aplikace dvouvrstvého systému, tj. základního smaltu nataveného přímo na kov a krycího smaltu.

Jednovrstvé smaltování, při kterém je funkční smalt přizpůsoben pro přímé natavení na kov zajišťuje hospodárnější proces se snížením spotřeby materiálu a energie a v některých případech i zlepšení funkčních vlastností. [2] [3]

3.2.2. Smalty na litinu

Pro smaltování se používá jen tzv. šedá litina. Při smaltování této litiny je využíváno schopnosti smaltovaného povlaku zalévat nerovnosti povrchu vzniklé mechanickým otryskáváním. Vzhledem k dostatečné adhezi není nutné použít ve smaltech na litinu přídržné oxidy. Aby bylo dosaženo celistvých a hladkých povlaků, je tloušťka nánosu smaltu na litinu ve srovnání se smalty na ocel větší. [2] [3]

3.2.3. Smalty na neželezné kovy

Z neželezných kovů se nejčastěji smaltuje hliník a jeho slitiny. Vzhledem k velkému koeficientu teplotní roztažnosti hliníku je nutné volit složení těchto smaltů tak, aby se u povlaku dosáhlo podstatně většího koeficientu teplotní roztažnosti a nižší teploty vypalování, než u smaltů na ocel se zřetelem na bod tání hliníku. Tím je do jisté míry zmenšena chemická odolnost, neboť obsah sklovitých oxidů, zejména SiO_2 , nemůže být velký.

Vypalovací teplota smaltů na hliník a jeho slitiny je 500 až 550°C, tloušťka nánosu pak do 100 μm .

Speciálním typem smaltů na hliník jsou povlaky na hliníkem metalizovanou ocel, jejich koeficient teplotní roztažnosti je menší než u smaltů na hliník, vypalovací teplota se pohybuje mezi 650 až 700°C, tloušťka nánosu pak do 150 μm . Nevýhodou těchto smaltů je menší citlivost, avšak v prostředí atmosférické koroze zajišťují dlouhou životnost povrchově upravovaných výrobků.

Smalty na měď, mosaz a bronz mají podobné vlastnosti jako smalty na hliník. [3]

3.2.4. Smalty základní

Základním znakem těchto smaltů je vytvoření přídržné mezivrstvy mezi kovem a smaltovaným povlakem. Většinou jde o smalty, které se nepoužívají jako funkční povlaky. Při konvenčním způsobu smaltování se pracuje většinou s dvouvrstevným systémem povlaku. Po nanesení a vypálení základního smaltu se nanáší krycí smalt a ten

se znovu vypaluje. Teplota vypalování základního smaltu je vyšší oproti vypalovací teplotě smaltu krycího o cca 20-40 °C. Tloušťka vrstvy sklovitého smaltového povlaku má být po vypálení co nejmenší, pohybuje se v rozmezí od 80 – 120 µm. [2] [4]

3.2.5. Smalty krycí

Krycí smalt je vlastním funkčním povlakem, který je nositelem požadovaných vlastností povlaku.

Podle typu použití frity dělíme krycí smalty na smalty zakalené – bílé nebo barevné, do kterých se ve smaltovně nepřidávají kalící nebo barvící přísady, dále pak smalty polotransparentní – polozakalené, u nichž je nutná částečná úprava suspenze při mletí a nakonec smalty transparentní, u kterých se optické vlastnosti upravují přidavkem barvících oxidů. [2] [4]

3.2.6. Smalty jednovrstvé

Jednovrstvé – přímé smalty jsou speciálním typem smaltů základních nebo krycích, u nichž je složení frity upraveno tak, aby při nanášení přímo na ocelový plech byla zajištěna dostatečná přídržnost ke kovu a požadované funkční vlastnosti odpovídaly požadavkům na povlak. [2]

3.3. Fyzikální vlastnosti smaltů

Tyto vlastnosti vyplívají z vlastností jejich jednotlivých složek. Je však třeba vzít v úvahu tu skutečnost, že mezi fyzikálními vlastnostmi samotného smaltu a vlastnostmi sklovitého smaltového povlaku není přímá závislost, neboť v procesu tepelného zpracování povlaku dochází k vzájemnému působení podkladového kovu a nataveného smaltu. Tím se mění chemické složení, struktura i vlastnosti smaltu. Jde především o fáze, které jsou navzájem v přímém kontaktu, tedy o vznikající adhezivní vrstvu. [4]

3.4. Korozní vlastnosti smaltů

Smalty mají vysokou protikorozi odolnost v prostředí organických i anorganických kyselin a jejich solí v širokém rozsahu koncentrací i teplot. Výjimku tvoří kyselina fluorovodíková a fluoridy.

Korozní napadení sklovitých smaltovaných povlaků na rozdíl od kovů je důsledkem výhradně chemických procesů a dochází k jejich rozpuštění nebo vyluhování.

Velmi silně napadají smalty alkalické roztoky, které štěpí síť SiO_4 v důsledku čehož přechází sklo do roztoku. Z těchto důvodů se používají jako alkalivzdorné smalty nízkosilikátová skla, formulovaná na bazických nerozpustných oxidech.

Odolnost sklovitých smaltových povlaků proti působení vody závisí na rychlosti reakce, při které dochází k výměně iontů alkalických kovů Me^+ a H^+ .

Výrazně větší korozní odolnosti smaltů lze dosáhnout u povlaků, které obsahují ve sklovité matici určitý podíl krystalické fáze. [4]

3.5. Tepelné vlastnosti smaltů

Tepelná vodivost sklovitých smaltů při teplotě 313K je v rozmezí od 0,093 - 0,114 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a závisí značně na množství pórů v povlaku. Smalt příliš neovlivňuje prostup tepla stěnou, neboť jeho tloušťka je v poměru k tloušťce kovu relativně malá.

Tepelná roztažnost smaltu, jako jedna z důležitých vlastností má vliv na napěťové stavy mezi povlakem a kovem a na deformaci finálních výrobků.

Teplotní roztažnost smaltu musí být nižší než roztažnost podkladového kovu, aby se vyloučilo tahové napětí ve sklovitém smaltovém povlaku.

Běžné smalty snášejí dlouhodobé teploty v rozmezí 400 – 500°C. [2] [4]

3.6. Mechanické vlastnosti smaltů

Sklovité a keramické materiály jsou charakteristické nízkou úrovní lomové houževnatosti. Pevnost v tahu je u sklovitých smaltů podstatně nižší než pevnost v tlaku a dosahuje pouze 70-90 MPa, zatímco pevnost v tlaku je 700-1300 MPa.

Z tohoto hlediska je nutné již při navrhování složení kmene brát v úvahu nejen prostředí, ve kterém bude smaltový povlak pracovat, ale i podkladový materiál a jeho vlastnosti, na který bude povlak aplikován.

Hlavní příčinou snadného šíření trhlin v keramických materiálech je malá pohyblivost nebo manévrovatelnost dislokací. Na vznik trhlin mají rovněž vliv vnitřní pnutí vznikající působením rozdílností tepelné roztažnosti. [2] [4]

Mezi mechanické vlastnosti patří:

- hustota
- tloušťka smaltového povlaku
- pevnost v tahu a tlaku
- odolnost proti mechanickému nárazu
- pružnost
- mechanické napětí v systému kov – smalt
- tvrdost smaltu
- odolnost proti abrazi [3]

3.7. Termické vlastnosti smaltů

3.7.1. Odolnost proti vysokým a nízkým teplotám

Smaltové povlaky běžně odolávají nízkým teplotám do -50°C . Odolnost proti vysokým teplotám závisí na chemickém složení smaltu a jeho teplotě měknutí. Běžné druhy smaltů odolávají teplotě až do 500°C , speciální žáruvzdorné smalty pak do 900°C . [3]

3.7.2. Odolnost proti náhlým změnám teploty

Tato odolnost je důležitým kvalitativním parametrem smaltů pro různé použití včetně výrobků spotřebního charakteru. [3]

3.7.3. Tepelná vodivost

Sklovitý povlak vykazuje malou tepelnou vodivost. Její hodnota závisí na tloušťce a složení povlaku, jeho struktuře a celistvosti. [3]

3.8. Optické vlastnosti smaltů

3.8.1. Barevná charakteristika smaltů

Smalty lze vyrobit v prakticky neomezené škále barevných odstínů, a to přísadou barvicích oxidů při tavbě frity nebo v průběhu mletí suspenze. Pro určení barevných vlastností jsou potřebné tři veličiny, a to trichromatické souřadnice x , y a světlost Y . [3]

3.8.2. Zákal smaltu

Zákalu smaltu dosáhneme přísadou kaliv při mletí smaltéřské suspenze. Jako kaliva se užívají zejména sloučeniny titaničité a zirkoničité. [3]

3.8.3. Lesk smaltu

Smalty lze připravovat v provedení – lesklém, polomatovém a matovém. Lesk se posuzuje vizuálně nebo leskoměrem. Galvanometrem se pak zaznamenávají účinky paprsků světla odrážených od smaltovaného vzorku, které dopadají na fotoelektrický článek. Stupeň lesku závisí na chemickém složení smaltu, zejména na obsahu oxidu boritého a na stupni vypálení. [3]

3.9. Chemické vlastnosti smaltů

3.9.1. Odolnost smaltů v kyselém prostředí

Odolnost proti kyselinám je základní funkční vlastností smaltových povlaků, která je ukazatelem životnosti povlaku v příslušném prostředí.

Podle své chemické odolnosti rozdělujeme smalty

- s velkou chemickou odolností – pro chemické aparatury, příp. potravinářská zařízení
- se střední chemickou odolností – pro potravinářská zařízení, v architektuře
- pro běžné spotřební zboží

Podle použití smaltů se volí i způsob zkušebních metod. U běžných typů smaltů se využívá zkoušek za studena, u smaltů určených pro agresivní prostředí pak zkoušky za zvýšené teploty, obvykle za varu.

Pro komerční smalty je běžnou zkouškou stanovení odolnosti v prostředí citronové kyseliny. Její podstatou je působení 10% roztoku kyseliny citronové za studena na vzorek vypáleného smaltu, nebo na smaltovaný předmět. Expoziční doba je 15 minut. Hodnotí se úbytek lesku nebo barevná změna.

Pro komerční i chemicky odolné smalty se dále předepisuje stanovení odolnosti v prostředí kyseliny citronové za varu, při kterém se na vypálený smalt působí 6% roztokem kyseliny po dobu 2,5 hod, eventuálně i déle. [3]

3.9.2. Odolnost smaltů v alkalickém prostředí

Odolnost proti alkáliím je ukazatelem životnosti smaltových povlaků v alkalickém prostředí a částečně i v prostředí horké vody a pracích prášků.

Odolnost smaltu v alkalickém prostředí, zvláště pak v roztocích o velké hodnotě pH za vysoké teploty je relativně malá.

Méně koncentrovaným alkáliím při expozici za nižších teplot však poměrně dobře a dlouhodobě odolává. Při zkoušení smaltů proto zkoušky ve varu rozhodně nelze provádět.

Smalty méně odolné v alkalickém prostředí, zejména pak smalty na spotřební zboží se zkouší roztokem uhličitanu sodného za studena nebo za zvýšené teploty maximálně 80°C. Odolnější smalty se zkouší roztokem hydroxidu sodného při teplotě 80°C. [3]

3.9.3. Odolnost smaltů v prostředí horké vody a páry

Velkou odolnost v tomto prostředí mají smalty velmi odolné proti kyselinám a alkáliím. Destilovaná voda působí agresivněji než voda pitná a užitková.

Pro smalty určené k expozici v agresivním prostředí se osvědčila zkouška odolnosti proti hydrolýze, jejíž podstatou je působení horké vody po zvolenou dobu za teploty např. 80°C na smaltované vzorky. Smalt se po zkoušce hodnotí vizuálně nebo fyzikálními metodami jako např. změnou drsnosti povrchu, lesku nebo barevného odstínu. [3]

3.9.4. Odolnost smaltů v agresivních atmosférách

Obdobně jako při působení vody vykazují při expozici ve vnější atmosféře velkou životnost smalty odolné současně proti kyselinám a alkáliím.

Vhodnost určitého typu pro určité prostředí se sleduje modelovými zkouškami. [3]

3.9.5. Odolnost smaltů proti roztokům pracích prášků

Tato odolnost je velmi důležitá u smaltovaných součástí praček, koupacích van, dřezů. V závislosti na složení pracích a mycích prostředků vykazují různé druhy smaltů relativně značné rozdíly odolnosti. [3]

3.9.6. Zdravotní nezávadnost smaltů

U smaltů, které přicházejí do styku s pitnou vodou, potravinami či krmivy, je zdravotní nezávadnost samozřejmostí. Maximální přípustnou koncentraci škodlivých prvků ve smaltových povlacích předepisují normy ČSN. [3]

4. Technologie smaltování – technologický postup

Technologie smaltování je výrobní proces, kterým se zhotovuje smaltový povlak na podkladový kov. Složitost tohoto procesu je výsledkem značně rozdílných vlastností kovu a sklovitého povlaku. Vzhledem k tomu, že jde o tepelnou úpravu, je ve výrobním procesu třeba uvážit i rozdílný průběh teplotních závislostí změn fyzikálních a chemických vlastností obou fází systému kov-smalt.

Tato technologie se charakterizuje jednotlivými operacemi, které na sebe chronologicky navazují a jejichž výsledkem je pevné spojení obou fází systému při vyhovující kvalitě smaltového povlaku na příslušném podkladovém kovu. [3]

4.1. Předúprava povrchu

Účelem předúpravy kovu před vytvořením smaltových povlaků je kromě očištění povrchu kovu od nečistot (tuků, olejů, minerálních látek apod.) také úprava povrchu kovu, která z hlediska geometrie povrchu a jeho aktivity umožní optimální průběh reakcí mezi kovem a smaltem. Proto předúprava spolu s vlastnostmi kovu a smaltu určuje průběh reakcí zprostředkovávajících spojení smaltu s kovovým podkladem. Taktéž volba povrchové předúpravy se musí těmito vztahy řídit.

Povrchová předúprava se dělí na - chemickou
- mechanickou

Další způsoby jako je např. předúprava tepelně mechanická a tepelně chemická se vzhledem k vysokým energetickým nárokům a pracnosti používají již jen ojediněle. [3]

4.1.1. Chemická předúprava povrchu

Pro smaltování ocelových výrobků o tloušťce podkladového kovu do 3 mm se téměř výlučně používá tato chemická předúprava.

Technologie chemické předúpravy je charakterizována čtyřmi základními operacemi:

- odmašťováním
- mořením
- niklováním (ve speciálních případech)
- neutralizací s pasivací

Tyto operace se v praxi realizují za různých teplotních a koncentračních podmínek lázní.

a) Odmašťování

Touto operací se povrch výrobku zbavuje mastnot, olejových a jiných nečistot. Většinou jde o zbytky konzervačních olejů na povrchu zpracovávaných plechů a mazacích olejů používaných při lisování výrobků. Charakter těchto nečistot určuje míru obtížnosti jejich odstraňování.

Nejčastěji se používají 5 až 10% vodné roztoky speciálních odmašťovacích prostředků. Koncentrace látek a teplota odmašťovacích lázní se řídí stupněm znečištění výrobku. V první lázni je provedeno hrubé odmaštění a v dalších pak „doodmaštění“.

Operace odmašťování je z celého procesu chemické úpravy nejdůležitější. Tato skutečnost je v praxi podceňována a výsledkem jsou pak časté problémy v dalších operacích výrobního procesu.

Procesy odmašťování dělíme podle použitého prostředku na odmašťování:

- v alkalických roztocích
- v organických rozpouštědlech
- elektrolytickým odmašťováním
- v neutrálních roztocích
- emulzním odmašťováním
- opalováním
- vysokotlakým kapalným odmašťováním

b) Moření

Moření zajišťuje čištění povrchu od oxidických nečistot (okují a rzi) a vytvoření vhodného reliéfu povrchu chemickým způsobem. Působením kyselin nebo louhů se oxidy převedou na rozpustné soli, které se z povrchu opláchnou vodou.

c) Niklování

Funkce niklování spočívá v tom, že se na povrchu mořeného podkladového kovu vytváří ze zředěných roztoků síranu nikelnatého v prostředí kyseliny sírové a dalších přísad povlak niklu. Vytvořená vrstva niklu pak přebírá funkci zprostředkovatele přidržitosti mezi podkladovým kovem a krycím smaltem nanášeným bez základu.

d) Neutralizace

Hlavní funkcí této operace je neutralizovat zbytky mořících kyselin na povrchu mořeného materiálu a tím zastavit další průběh reakcí z předcházející operace. Pro tento účel se nejčastěji používají zředěné roztoky solí alkalických kovů. [2] [3]

4.1.2. Mechanická předúprava povrchu

Má stejnou funkci jako chemická předúprava, tj. zbavit povrch okují, rzi a v menším rozsahu i mastných nečistot. U litinových výrobků pak i zbytků formovacích hmot.

Základním způsobem úpravy povrchu je otryskávání. Principem je vrhání tryskacího materiálu velkou rychlostí proti povrchu součásti. Charakter otryskávaného povrchu nám určuje velikost, tvrdost, hmotnost, tvar zrna tryskacího prostředku. Tryskací materiál se volí dle několika základních hledisek, jakou jsou druh otryskávaného materiálu, tloušťka, znečištění povrchu.

Druhy otryskávacích materiálů:

- křemičitý písek
- litinová drť
- brusiva
- sekaný drát
- balotina (skleněné kuličky vyráběné granulací skla)
- speciální materiály [2] [3]

4.2. Příprava smaltéřské suspenze - břechky

Smaltéřská suspenze (břečka) je z fyzikálního hlediska heterogenní mnohosložkový systém tuhých částic dispergovaných ve vodě. Při její přípravě se používá několik druhů surovin, které jsou po semletí nositeli jejich vlastností. Tyto vlastnosti musí při nanášení umožnit vytvoření rovnoměrné vrstvy suspenze na povrchu výrobku. Po vysušení a vypálení vzniká sklovitý smaltový povlak požadovaných vlastností.

Smaltéřská břečka je tvořena smaltéřskou fritou, jílem, dalšími pevnými látkami jakou jsou přísady na mlýn, barvítka atd. a také vodou. Základní složkou břechky je smaltéřská frit, která spolu s dalšími výše uvedenými složkami ovlivňuje vlastnosti vzniklého sklovitého smaltového povlaku. [3] [4]

Surovinové složky pro výrobu smaltéřské suspenze:

Sklo – skla jsou amorfni, pevné, zpravidla anorganické látky, vzniklé ztuhnutím bez krystalizace.

Jíl – patří mezi plastické zeminy, které se používají pro netradiční výrobu keramiky. Jíl je jednou ze složek smaltéřské břečky při technologii nanášení za mokra. Jde o přísadu, která udržuje rozemleté částice frity v suspenzním stavu a zabraňuje její sedimentaci.

Keramika – tímto pojmem se rozumí pevné anorganické nekovové polykrystalické látky připravené technologií slinování práškových surovin za vysokých teplot.

Voda – v průběhu mletí smaltéřské frity spolu s vodou a jílem dochází k zahájení fyzikálně chemických reakcí, které pokračují při skladování suspenze, až do doby nanesení na podkladový kovový materiál a vysušení.

Další pevné látky – mlýnské přísady – jde o přísady žáruvzdorné, např. mletý křemen, dále přísady kalící, které ovlivňují optické vlastnosti smaltů a přísady barvicí, které zajišťují požadovaný barevný odstín sklovitého smaltového povlaku. [4]

4.3. Nanášení smaltu

Způsob nanášení smaltu závisí na rozmanitosti vyráběného sortimentu a také na úrovni dané výrobní kapacity. Při volbě optimální metody nanášení je třeba zvážit kritéria, která rozhodují o celkové efektivnosti operace. Mezi tato kritéria patří tvar výrobku, funkční vlastnosti aplikovaného smaltu, sériovost výrobku a technická úroveň technologie smaltování. [2] [3]

Metody nanášení smaltů se obecně rozdělují do dvou skupin:

- za mokra
- za sucha

4.3.1. Nanášení smaltů za mokra

Jde o nanášení smaltéřské suspenze – břečky, která není z hlediska chemického složení totožná se smaltovým povlakem. Nanesená vrstva suspenze se suší, čímž vzniká vrstva biskvitu, která po vypálení vytváří vrstvu smaltu. [3]

a) Stékačské metody nanášení

Jsou nejstarším způsobem nanášení smaltu. Jejich hlavní předností je minimální spotřeba smaltu.

- **Máčení** – je konvenční metodou používanou spíše u výrobků menších rozměrů a to převážně na aplikaci základního smaltu. Smalt se na výrobek nanáší jeho ponořováním do příslušně upravené suspenze. Po vynoření je výrobek pokryt rovnoměrnou vrstvou. Hlavní výhodou je to, že se pracuje prakticky bez ztrát smaltu.
- **Polévání** – tato metoda se používá nejčastěji při aplikaci krycích smaltů, své opodstatnění má u tvarově náročných výrobků. Provádí se většinou ručně, je velmi namáhavá a vyžaduje odbornou kvalifikaci pracovníků. V posledních letech byla úspěšně rozpracována výroba poléváním „flow-coating“, která přinesla významný pokrok hlavně při mechanizování nanášení smaltů u smaltovaného nádobí.
- **Vakuové nanášení** – používá se výhradně k nanášení smaltu na vnitřní straně uzavřených dutých výrobků, jako jsou například ohřívače vody. Tato metoda je velmi náročná na manipulaci se suspenzí. [2] [3]

b) Stříkačské metody nanášení

Suspenze je rozprašována tlakovým vzduchem v rozprašovací části tlakové pistole. I tato metoda vyžaduje odbornou kvalifikaci pracovníků. Používá se především pro nanášení smaltů na rozměrné a tvarově náročné výrobky. Nevýhodou je vysoký odpad smaltu v důsledku postřiku a znehodnocování pracovního a životního prostředí.

Při stříkání základních smaltů obsahujících volný oxid křemičitý, je velmi důležitá ochrana pracovníka před vdechováním rozptýlených tuhých částic suspenze. Tuto ochranu dosahujeme stříkáním v podtlakových kabinách.

- **Ruční nanášení stříkáním** – přes rozsáhlé snahy o automatizaci a mechanizaci je ruční stříkání stále ještě nedílnou součástí výrobního procesu smaltoven. Nanášená suspenze je přes tlakovou nádrž aplikována nanášecí pistolí na povrch výrobku. Tato metoda se používá při smaltování výrobků vyráběných v malých sériích, u nichž se požaduje rychlá změna druhu a barvy nanášeného smaltu. Nevýhodou je, že se značná část smaltovacího materiálu dostává do ovzduší a znečišťuje životní prostředí.

- **Automatické stříkání** – používá se u výrobků tvarově členitých, velkých rozměrů a vyráběných ve velkých sériích. Spotřeba smaltu je při tomto typu výroby poměrně velká.
- **Elektrostatické stříkání** – tato metoda se začala uplatňovat koncem šedesátých let současně se zaváděním technologie jednovrstvého smaltování titaničitými smalty. Ta zvýšila nároky na rovnoměrnost nánosu. Titaničité smalty pro jednovrstvé smaltování mají poměrně malou chemickou odolnost, proto se tato metoda orientovala hlavně na ploché výrobky s menšími nároky na protikorozi odolnost smaltu.

Snížení ztrát smaltovacích materiálů se u linek pro elektrostatické nanášení dosahuje působením elektrostatického pole.

Metoda je velmi náročná na provozní parametry. [2] [3]

c) Elektroforetické nanášení

Je metodou vhodnou pro tvarově složité výrobky ve velkosériové výrobě, protože změna výrobního sortimentu a druhu smaltu je poměrně složitá. Pracuje bez ztrát smaltu a dosahuje vysokých kvalitativních parametrů nánosu. Nevýhodou je poměrně vysoká spotřeba energie a vody a vysoká pořizovací hodnota složitého technologického zařízení.

Tvorba rovnoměrné vrstvy je funkcí orientace elektricky nabitých částic smaltu ve vodním prostředí, které se pohybují směrem k nanášenému výrobku, jenž má opačný náboj. [2] [3]

4.3.2. Nanášení smaltů za sucha

Jde o vytváření vrstev smaltového povlaku suchým způsobem. Této metody se prakticky využívá při smaltování litinových výrobků. Tento způsob nanášení je typický velkou spotřebou energie a smaltu. Mechanizace a automatizace je velmi náročná. Mezi nové způsoby smaltování patří nanášení prášků v elektrickém poli.

- **Metoda nanášení za tepla** – tzv. pudrovací posyp a fluoridace. Výrobky se před nanášením předehřívají na teplotu do 900°C. Částice nanášeného smaltu – pudru na povrchu se tak nataví a v kapalně fázi spojí.
- **Metoda nanášení za studena** – využívá elektrického pole, kde dojde k nánosu vrstvy prášku pomocí klasického stříkání. Výhoda této metody nanášení je vznik velmi kvalitního povlaku a nízká spotřeba smaltovacích materiálů. [2] [3]

4.4. Sušení smaltu

Smalt nanesený na výrobek mokrým způsobem se musí před vypalováním vysušit z toho důvodu, aby během vypalování nedocházelo k bouřlivému odpařování a tím ke tvoření puchýřků. Je potřeba, aby sušení následovalo ihned po nanášení. Sušení se provádí při teplotách v rozmezí 80 – 100°C v komorách nebo kontinuálních sušících zařízeních. [2]

4.4.1. Sušení na volném vzduchu

Je nejstarším způsobem sušení, který se dosud užívá. Je-li to možné, v současné době se opět zavádí a to hlavně z důvodu energetických úspor. Riziko koroze povrchu kovu se potlačuje vytvářením niklové vrstvy v procesu předúpravy. V tomto případě trvá sušení 6 až 8 hodin. [2] [3]

4.4.2. Sušení v sušárnách

Sušárny jsou podle způsobu přenosu tepla rozděleny na:

- Konvenční – teplý vzduch proudí proti výrobkům pohybujícím se na dopravníku. Teplota vzduchu je 60 - 130°C, doba sušení pak 15 - 20 min.
- Radiační – přenos tepla je zajištěn infračerveným zářením. Doba sušení je 3 - 5 min.

Důležité je, aby na operaci sušení navazovala operace vypalování jako organická součást výrobního procesu. Zejména mezioperační doprava mezi nanášením a vypalováním by měla být řešena tak, aby nedocházelo k poškození nanesené vysušené vrstvy. [2] [3]

4.5. Vypalování smaltu

Vypalování je závěrečnou operací smaltování. Vede k vytvoření požadovaného sklovitého povlaku na kovovém podkladu. Z fyzikálně chemického hlediska je vypalování složitý proces, který má vést k vytvoření smaltového povlaku požadovaných funkčních a estetických vlastností. Suchý smaltový nános se vypaluje při teplotách v rozmezí 800 – 900°C. Podmínky vypalování smaltu jsou definovány:

- **Vypalovací teplotou** – což je minimální teplota, při které se ukončí všechny reakce vedoucí k vytvoření smaltového povlaku požadovaných vlastností.

- **Vypalovací interval** – určuje maximální rozptyl teplot, při nichž se dosahuje požadovaných vlastností smaltového povlaku.
- **Vypalovací doba** – je nejkratší doba, za níž se ukončí všechny reakce související s vytvořením požadovaného smaltového povlaku při dané vypalovací teplotě.

Vypalovací teplota a vypalovací interval jsou především funkcí vlastností smaltu.

Vypalovací doba závisí především na charakteru výrobku a na konstrukci vypalovací pece. [2] [3]

4.5.1. Vypalovací pece

Vypalování se provádí ve vypalovacích pecích různých konstrukcí:

- **Vsázkové** – komorové – jednoduché komory jsou opatřeny vyhřívacími elementy s odpovídající regulací teploty. Výrobky jsou do pece dopravovány na vypalovacích roštích. Pec je obvykle vybavena dvojitým zařízením s možností vsázky na druhý rošt. Používá se pro malé sériové výroby.
- **Kontinuální** – výrobky jsou do pecí plynule dopravovány dopravníky. Konstrukčně jsou tyto pece tvořeny jako vypalovací tunely s pásmem předehřívání, vypalování a chlazení.

Pec se podle druhu paliva dělí na:

- plynové
- olejové
- elektrické – z hlediska čistoty atmosféry jsou tyto pece nejšetrnější. Taktéž jejich nároky na údržbu, obsluhu a možnost přesné regulace vypalovacích teplot jsou důvodem jejich nejčastějšího používání. Spolu s olejovým vytápěním, je to však nejdražší způsob vypalování, co se energií týče. [3]

5. Bioaktivní sklokeramika nahrazující kost

Důkazem o tom, že nahradit kostní tkáň se lidstvo pokouší již od pradávna, je například náhrada čelní kosti zlatou destičkou, která byla objevena v Peru. Těmito otázkami se ale zabývali i Arabové, Aztékové či Egypťané.

Bioaktivní náhrada je ve své podstatě schopnost materiálu přijmout živou tkáň a vytvořit s ní pevnou vazbu. Musí tedy být tělem dobře přijímána, nesmí být toxická, aby nedocházelo k vyvolání zánětlivé reakce. Jak již z názvu vyplívá, nabízejí se především materiály biologické. Nicméně i s nebiologickými materiály, jako jsou kovy a jejich slitiny, keramické materiály, plasty a kompozity se v poslední době stále více počítá. Uplatňují se i keramické povrchově bioaktivní materiály, které zdařile napodobují materiály biologické. [6] [7]

5.1. Inertní biokeramika

Živá kostní tkáň tyto látky toleruje, s implantátem se však nespojí chemickou vazbou, kostní buňky osidlují povrch a vzniká nově vytvořená kost. Většinou však časem začne organismus reagovat na přítomnost cizího tělesa a kolem implantátu vytvoří vazivové pouzdro. [6]

5.2. Resorbovatelná biokeramika

Jde o materiál sloužící jako dočasná náhrada kostí. Během obnovování kostní tkáně dochází k postupnému vstřebávání implantovaného materiálu. [6]

5.3. Bioaktivní materiál

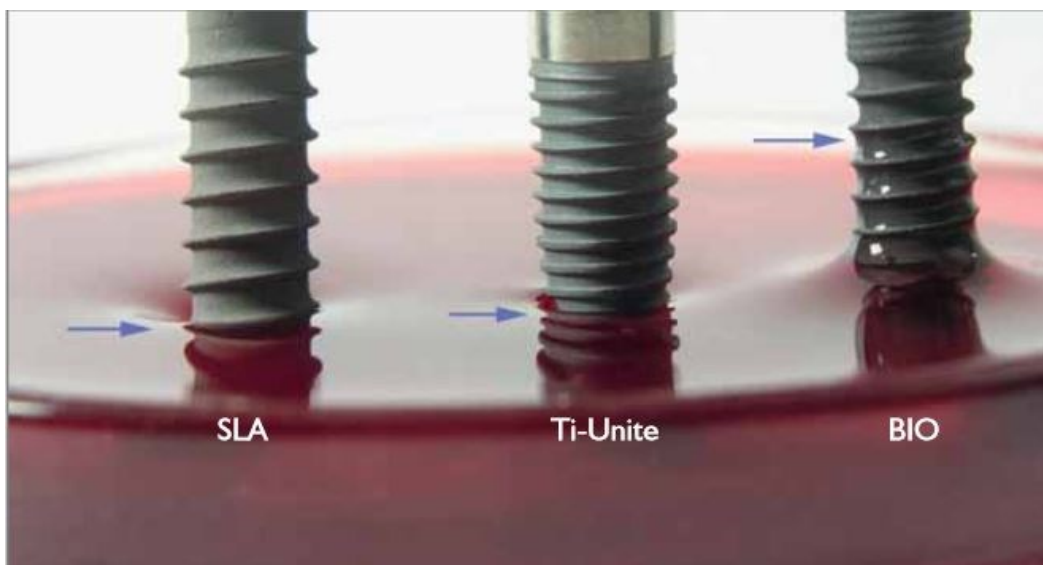
Tento materiál, jako je hydroxypatit, bioaktivní sklo, sklokeramika či kompozit, má schopnost vytvořit pevnou chemickou vazbu přímo s živou tkání – kostí, nikoliv prostřednictvím vaziva. Bioaktivní skla mají nízkou mechanickou pevnost, nehodí se proto příliš pro klinické využití. Sklokeramické materiály mají naopak vynikající mechanické vlastnosti, které nalézají uplatnění v chirurgii, ortopedii či neurochirurgii. [6]

6. Bioaktivní titan

Titan (případně slitiny titanu) je šedý až stříbřitě bílý, lehký, přesto vysoce pevný kov. Jeho využití stále vzrůstá, má výborné antikorozi vlastnosti, je stálý na vzduchu i v biologickém prostředí a je zdravotně nezávadný. Alergické reakce v kontaktu s čistým titanem jsou velmi vzácné. Snad jediným nedostatkem titanu jsou vysoké náklady při jeho výrobě a zpracování a to z důvodu obtížného obrábění. Z důvodu jeho zdravotní nezávadnosti a mimořádné slučitelnosti s tkáněmi je titanu hojně využíváno i v lékařství pro chirurgické nástroje, šrouby, protézy, umělé náhrady kloubů a v dentální technice pro zubní implantáty. Je vhodný zejména pro dlouhodobé implantáty a podle současných znalostí může být v těle ponechán neurčitě dlouhou dobu. Na rozdíl od oceli se hutná, silná vrstva oxidu čistého titanu v biologickém prostředí spontánně obnovuje a to i po ohýbání a tvarování. [8] [9] [10]

Jednou ze společností zabývajících se touto modifikací je společnost LASAK, které se podařilo vyvinout speciální povrchovou úpravu, vytvářející BIO povrch. Tento povrch stimuluje usazení osteogenních buněk a podporuje jejich syntézu mezibuněčné hmoty - kostní matrix, což podporuje lepší kontakt kost-implantát v kratším časovém intervalu.

BIO povrchové úpravy zvyšují hustotu hydroxylových skupin na povrchu implantátu a tím i hydrataci bio povrchu v porovnání s ostatními dostupnými povrchy. Chemickou modifikací se povrch mění na silně hydrofilní – nízký úhel smáčení a tím umožňuje jeho vzájemné působení s krevní plazmou dříve, než dojde k osídlení povrchu prvními osteogenními buňkami. Vynikající smáčivost povrchu tak umožňuje rychlou penetraci krve do struktury bio povrchu. [7]



Obr. č. 1 - Kontakt tří vybraných povrchů s krví (šipky označují nejvyšší bod kontaktu implantát-krev) [7]

7. Využití titanu v lékařství

7.1. Zubní implantáty

Pod pojmem zubní implantát se skrývá umělá náhražka chybějícího jednoho či více zubů. Implantáty se mohou použít i jako pilíře pod fixní nebo snímací zubní náhradu, ale i pro ortodontické účely. V podstatě jde o chirurgické zavedení umělého kořene do čelistní kosti v místě, kde došlo ke ztrátě zubu.



Obr. č. 2 – Zubní implantát – umělý kořen [11]

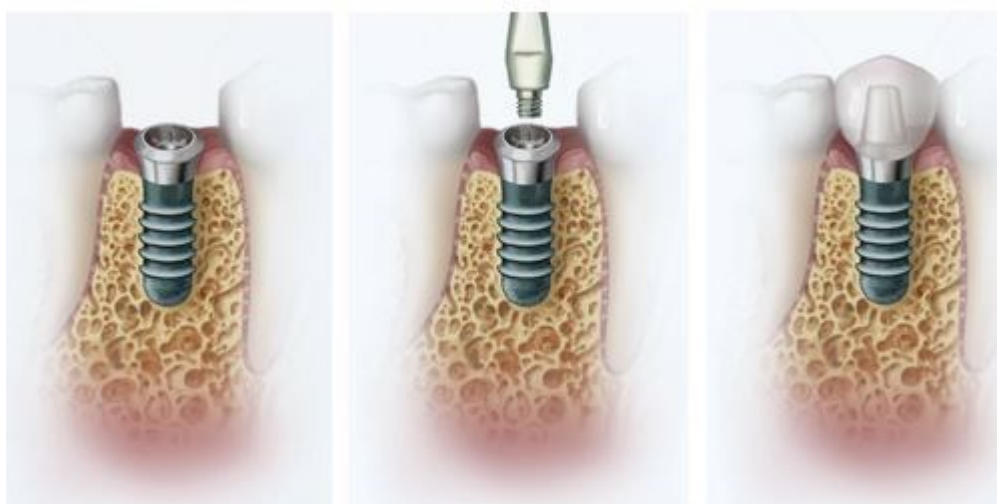
O náhradu ztraceného zubu se lidstvo snaží již mnoho staletí. Důkazné nálezy staré i 600 let př.n.l. pravděpodobně svědčí o pokusech nahrazení zubu například zasazením mušlí jako kůlů do čelisti. Průzkum prokázal, že okolo implantovaných mušlí došlo k růstu kosti. Dalším příkladem je nález z Egypta, kde byly u mumií objeveny implantáty ze zlatých drátů. Objevily se i implantáty ze slonoviny.



Obr. č. 3 – Opravený chrup ze starověkého Říma [13]

Až do poloviny šedesátých let 20. století byly pokusy o implantaci bez úspěchů. Pak ale přišel zlom, kdy švédský ortoped Per-Ingvar Branemark objevil, že kostní tkáň vytváří s povrchem titanu velmi silnou vazbu – oseintegraci. V roce 1978 se pak implantátů začalo využívat komerčně.

Od dříve používaných implantátů, jako byly např. implantáty z ušlechtilé oceli, se postupem času začalo dávat přednost tzv. válcovým titanovým implantátům se závitem, jejichž nitrokostní část – tzv. fixtura má tvar válečku, který se zavádí do čelistní kosti. Podobá se tak dřívějšímu kořenu zubu. Na nitrokostní část se upevňuje nástavba – tzv. sekundární díl – abutment. Tento pak slouží jako opora pro fixaci korunky, pevného můstku nebo pro lepší držení zubní náhrady.



Obr. č. 4 – Válcový titanový implantát se závitem – implantace do čelistní kosti [12]

Implantáty používané v zubním lékařství, tzv. otevřené implantáty pronikají přes ústní sliznici a komunikují s ústní dutinou, která je hojně osídlena bakteriemi. To je zásadně odlišuje od uzavřených implantátů typu kloubních náhrad. V místě, kde implantát prochází do ústní dutiny, dásně k povrchu implantátu přiléhá, avšak nikdy k němu pevně nepřiroste, čímž se liší od vlastního zubu. Tato část – slizniční manžeta se tak stává nejchoulostivějším místem v problematice odstraňování plaku. Důkladná péče a hygiena tohoto prostoru proto rozhoduje o životnosti implantátu v ústech. [14]

7.2. Kloubní implantáty

V situaci, kdy je kloub výrazně poškozen zánětem, úrazem, či artrózou, může být jedním z řešení problému náhrada kloubem umělým – endoprotéza. Současná nabídka na trhu a zdokonalené operační metody umožňují takto řešit většinu kloubních systémů. Nejčastěji bývají nahrazovány klouby kyčelní a kolenní, ale ani ramenní, loketní a drobné klouby na prstech rukou a nohou nejsou výjimkou.

Jedním ze zakladatelů aloplastiky kyčelního kloubu je britský chirurg John Charley. Zkonstruoval a jako první použil v roce 1963 jamku z ultravysokomolekulárního polyethylenu v kombinaci s kovovým dříkem zavedeným do stehenní kosti. Zásadní inovací bylo to, že komponenty fixoval ke skeletu kostním cementem na bázi polymethylmetakrylátu. První endoprotéza uvedené „klasické“ konstrukce byla v Československu implantována v roce 1969.



Obr. č. 5 – Totální endoprotéza kyčelního a kolenního kloubu [15]

Při konstrukci a vývoji implantátů je třeba splnit specifické požadavky na vlastnosti materiálu. Důraz je kladen především na mechanické vlastnosti (pevnost, pružnost, tažnost), korozní odolnost a biologickou kompatibilitu. Z hlediska výroby určuje volbu materiálu jeho zpracovatelnost do požadovaného tvaru (slévatelnost, tvářitelnost, obrobitelnost atd.). Těmto požadavkům titan a jeho slitiny zcela vyhovuje.

Stejně jako u zubních implantátů, tak i u kloubních náhrad je důležitým aspektem ta část materiálu, která přichází do kontaktu s kostní tkání. Vhodnými modifikacemi povrchu lze podpořit integraci implantátu do kosti. [15]

7.3. Meziobratlové ploténky

Velmi účinným chirurgickým řešením při poranění páteře, ale i při degenerativním onemocnění bederní nebo krční páteře jsou bioaktivní titanové náhrady meziobratlových plotének, jejichž funkcí je zabránit instabilitě postiženého pohyblivého segmentu bederní nebo krční páteře.

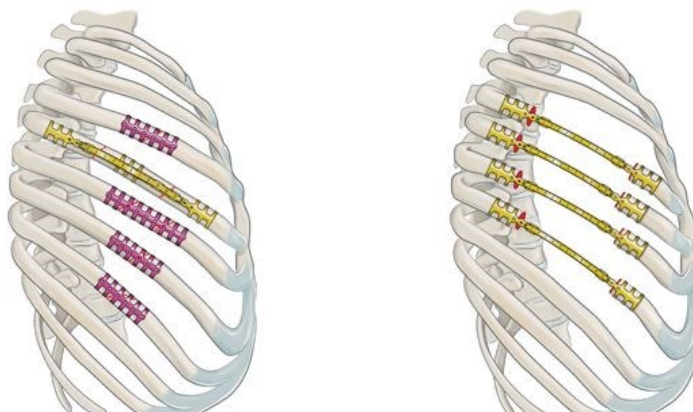


Obr. č. 6 – meziobratlová ploténka [16]

Pevné spojení implantátu s kostní tkání zajišťuje rovnoměrné rozložení napětí na rozhraní kosti a zatíženého implantátu, takže nedochází k lokálnímu přetížení kosti a k její následné resorpci. [16]

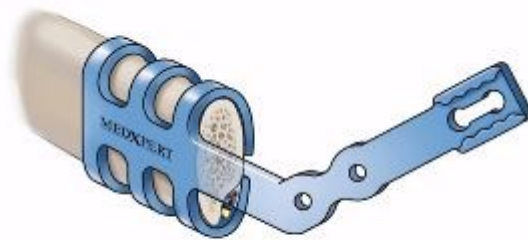
7.4. Systém pro hrudní osteosyntézu

Systém pro hrudní osteosyntézu je úspěšně používán při chirurgické rekonstrukci hrudní stěny, při stabilizaci jednoduchých, mnohočetných a tříštivých zlomenin žebér a po úrazech hrudní stěny. Dále pak se využívá při přemostění vad v hrudní stěně po odstranění nádoru nebo související rekonstrukční chirurgie vad v hrudní stěně.



Obr. č. 7 – stabilizace zlomenin žebér [17]

Vzhledem k lepší ohebnosti titanu, ve srovnání s konvenční ocelí pro implantáty, je možné titanové žební svorky a titanové spojovací tyče snadno a přesně přizpůsobit obrysům žeber. Na rozdíl od ocelových implantátů se budou titanové implantáty po ohnutí vracet do původního tvaru jen minimálně. V důsledku toho lze žební svorky k žebřům ukotvit pevně - neuvolňují se. [17]



Obr. č. 8 – titanová žební dlaha [17]

8. Metodika experimentálních prací

Experimentální práce budou mít následující sled činností:

1. Výběr, příprava a značení zkušebních vzorků
2. Předúprava povrchu vzorků
 - odmaštění
 - sušení
3. Smaltování zkušebních vzorků
4. Aplikace vzorků v kontaktu s biologickým prostředím (fyziologický roztok)
5. Mikroskopická analýza povrchu vzorku
6. Vyhodnocení experimentálních zkoušek, porovnání výsledků

9. Provedení experimentálních prací

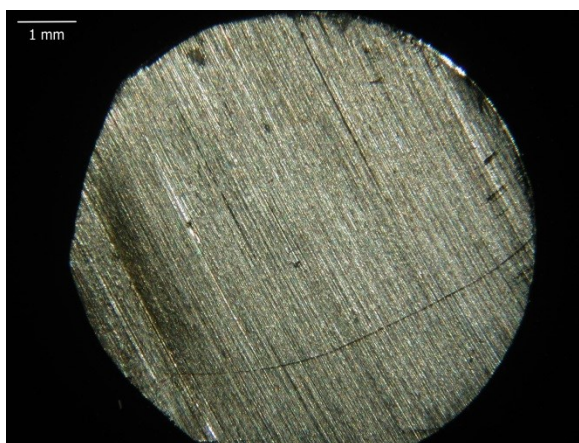
Cílem této experimentální práce je navrhnout vhodný postup všech operací, ideální zkušební vzorek a dokázat tak, že zvolený druh smaltu je vhodný pro kultivaci buněk.

9.1. Výběr zkušebních vzorků

Jako základní materiál pro nanesení smaltéřské suspenze, byly použity vzorky tvořené čistým titanem. Tyto vzorky byly nařezány z kulatiny o průměru 0,8 mm. (obr. č. 9)



Obr. č. 9 – titanový vzorek použitý v experimentu



Obr. č. 10 – detailní foto povrchu Ti vzorku - 10x zvětšeno



Obr. č. 11 – detailní foto povrchu Ti vzorku - 20x zvětšeno



Obr. č. 12 – detailní foto povrchu Ti vzorku - 31,25x zvětšeno

9.2. Odmaštění zkušebních vzorků

Postup:

1. Odmašťování ponorem v 10% ekologickém roztoku Simple Green s vodou po dobu 5 min.
2. Oplach vodou po dobu 1 min
3. Sušení při 100°C v časovém intervalu od 4-5 minut (sušička SN 30/4)
4. Chladnutí na vzduchu

Odmašťovací lázeň

Vzorky byly odmaštěny po dobu pěti minut v ekologickém přípravku „Simple Green“ (obr. č. 13)

1. Ekologický odmašťovací přípravek „Simple Green“ koncentrace 1:10 s vodou
2. Naměřené hodnoty lázně

- | | |
|-------------------|-------------------------|
| ➤ před odmaštěním | T – 28,2 °C
pH – 9,7 |
| ➤ po odmaštění | T – 27 °C
pH – 9,64 |

Odmaštění pomocí přípravku „Simple Green“ funguje na principu „Mikro-partikulární frakcionizace“. Při této technologii dojde ke štěpení olejů a tuků na mikročástice. Částice se neustále zmenšují a jsou rozptýleny v roztoku přípravku s vodou. Katalyzátorem se stává voda a lze ji proto odvádět přímo do čistíren odpadních vod.



Obr. č. 13 – odmašťovací lázeň v přípravku „Simple Green“

Oplach vodou

Po odmaštění byl vzorek opláchnut ve studené vodě po dobu jedné minuty.

1. Naměřené hodnoty vodní lázně

- před odmaštěním T – 22,2 °C
 pH – 8,51
- po odmaštění T – 21,8 °C
 pH – 8,48

Pro zjištění pH a teplot lázní před a po oplachu byl použit pH metr EUTECH INSTRUMENTS pH 5+.

Sušení

Sušení bylo provedeno při teplotě 100°C v sušičce SN 30/4 v časovém intervalu od 4-5 minut.

9.3. Smaltování zkušebních vzorků

9.3.1. Technologický postup tvorby smaltového povlaku

1. Odmašťování ponorem v 10% ekologickém roztoku Simple Green s vodou po dobu 5 min.
2. Oplach vodou po dobu 1 min
3. Sušení při 100°C v časovém intervalu od 4-5 minut (sušička SN 30/4)
4. Chladnutí na vzduchu
5. Nanesení smaltéřské břečky základního smaltu stříkáním (nedostatky doopraveny štětcem)
6. Sušení při 100°C v časovém intervalu od 4-5 minut (sušička SN30/4)
7. Vypalování základního smaltu při 700 - 800° C, po dobu 5 minut a 8 minut (pec HG 4/3)
8. Chladnutí

Vzorky byly nasmltovány pouze z jedné strany.

9.3.2. Sklovitý povlak použitý při smaltování

Na vzorky byl použit:

Základní smalt + jemný jíl Fero

- jemný jíl 3%



Obr. č. 14 – Základní smalt + jemný jíl Fero

9.3.3. Nanesení smaltového povlaku

Smaltéřské břechky byly na zkušební vzorky nanесeny za pomoci pneumatického ručního stříkání ve speciální kabině (obr. č. 15). Vzdálenost mezi stříkací pistolí a tělesem a také úhel sklonu samotného stříkání má velký vliv na splnění obtížného požadavku dodržení správné tloušťky a zároveň i rovnoměrnosti nánosu smaltéřské břechky. Jde o metodu obtížnou a vyžadující přesnost a preciznost. Nedostatky byly doopraveny štětcem.



Obr. č. 15 - Stříkací kabina

9.3.4. Vypalování sklovitého povlaku

Před vypalováním je nutno každou suspenzi vysušit. Sušení proběhlo v sušičce SN 30/4 (obr. č. 16) po dobu 4-5 minut při teplotě 100 °C.

Pro samotné vypalování byla použita pec ZEZ HG 4/3 (obr. č. 18). Stabilní teplota byla na předepsané výši zajištěna termostatem. Doba vypalování trvala 5 a 8 minut. Musíme brát ohled na teplotní pokles způsobený otevřením pece po dobu potřebnou na vhodné ustavení vzorku. Po vyndání z pece následovalo chladnutí vzorku na vzduchu.



Obr. č. 16 – Sušička SN 30/4



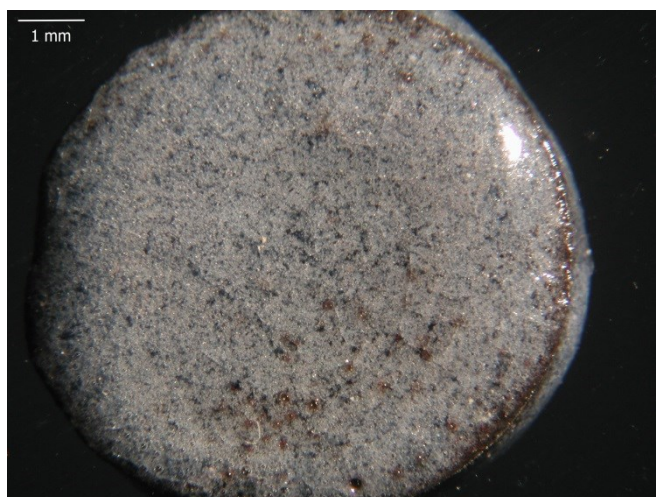
Obr. č. 17 – vzorky sklovitého povlaku po vysušení



Obr. č. 18 – Pec ZEZ HG 4/3



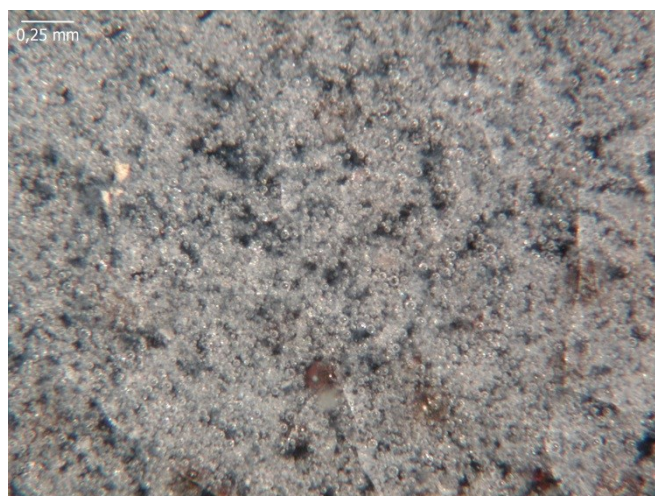
Obr. č. 19 – vzorek sklovitého povlaku po vypálení - základní smalt + jemný jíl Fero 3%
na vzorku Ti



Obr. č. 20 – detailní foto sklovitého povlaku po vypálení - 10x zvětšeno



Obr. č. 21 – detailní foto sklovitého povlaku po vypálení - 20x zvětšeno



Obr. č. 22 – detailní foto sklovitého povlaku po vypálení - 31,25x zvětšeno

9.4. Aplikace vzorků v prostředí biologického média

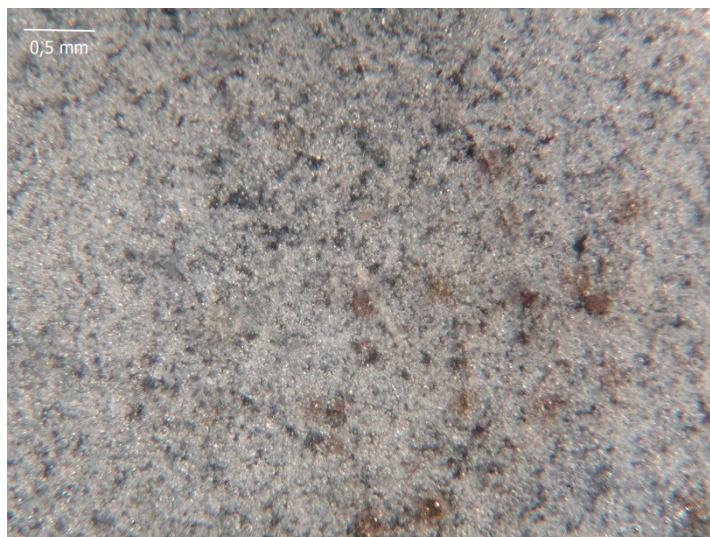
Biologickým prostředím byl fyziologický roztok (9 g soli/ 1 l vody). Vzorky byly uloženy do kontaktního média a vzduchotěsně se uzavřely. Skladování vzduchotěsných nádob bylo zvoleno v místnosti se stálou pokojovou teplotou 19 – 22°C. Po 168 hodinách byly vzorky z expozice vytáhnuty a opláchnuty proudem vody.

Fyziologický roztok:

- uložení při pokojové teplotě 19-22 °C
- 1 l vody
- 9 g soli

Naměřené hodnoty lázně:

- před expozicí pH – 8,91
- po expozici pH – 8,368



Obr. č. 23 – detailní foto sklovitého povlaku po vytažení z fyziologického roztoku - 20x zvětšeno

9.5. Mikroskopická analýza povrchu vzorku

Fotodokumentace povrchů vzorků byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu SEM (scanning electron microscope). Snímky jednotlivých povrchů byly pořízeny na přístroji ASPEX PSEM eXplorer v laboratoři CPIT (centrum pokročilých inovačních technologií), VŠB-TU Ostrava.

Skenovací elektronový mikroskop je přístroj, který je určen k pozorování povrchu různých předmětů. Lze jej považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle, konečný obraz je však tvořen pomocí sekundárního signálu. Tuto metodu proto můžeme považovat za nepřímou. Velkou předností SEM je velká hloubka ostrosti, tudíž je možné z dvojrozměrných fotografií vytvořit jistý trojrozměrný efekt. Skenovací elektronový mikroskop je často označován jako mikroskop rastrovací nebo řádkovací. Zobrazovacím systémem může být obrazovka, na které se vytváří patřičný obraz vzniklý rastrováním elektronového paprsku po snímané ploše. Závěrečným obrazem je snímek, jenž zachycuje povrchovou strukturu preparátu. [19]



Obr. č. 24 – Přístroj ASPEX PSEM eXplorer

10. Vyhodnocení experimentálních prací

10.1. Vyhodnocení měření drsnosti základních materiálů

Drsnost (někdy nazývaná jako jakost) je souhrn nerovností povrchu s poměrně malou vzdáleností, které vždy vznikají při výrobě nebo jejím vlivem. Do drsnosti se nepočítají vady povrchu, tj. náhodné nepravidelné nerovnosti, které se vyskytují jen ojediněle (rýhy, trhlinky, důlky apod.), a které vznikají vadami materiálu (poškozením, atd.) [20]

Požadavky na drsnost povrchu jsou vyjadřovány normou ČSN EN ISO 4287.

- Ra – průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu [μm]
- Rz – maximální výška profilu [μm]

Na vzorcích čistého titanu bylo provedeno měření drsnosti základního materiálu dle normy ISO 1997 dotykovým profilometrem SURFTEST 301 od firmy Mitutoyo. Všechny vzorky se měřily vždy třikrát a to jak vzorek čistého titanu, vzorek po vypálení i vzorek po vytažení z fyziologického roztoku.

Tabulka drsnosti čistého Ti

Parametry drsnosti Ti (ISO 5832 – 2)		
Parametry: délka měřeného profilu N = 3 mm, filtr profilu $\lambda_c = 2,5$ mm		
Měření	Ra [μm]	Rz [μm]
1.	3,64	24,39
2.	3,84	24,38
3.	3,29	21,45
Ø	3,59	23,41

Tab. č. 1 – Tabulka naměřených hodnot drsnosti pro vzorek Ti

10.2. Vyhodnocení měření drsnosti vypálených vrstev smaltů

Na vypálených vrstvách smaltů byla naměřena drsnost pomocí dotykového profilometru SURFTEST 301 od firmy Mitutoyo. Měření probíhalo třikrát dle ISO 1997.

Základní smalt + jemný jíl Fero na vzorku Ti

➤ jemný jíl 3%

Parametry drsnosti Ti (ISO 5832 – 2)		
Parametry: délka měřeného profilu N = 5 mm, filtr profilu $\lambda_c = 0,8$ mm		
Měření	Ra [μm]	Rz [μm]
1.	0,54	3,71
2.	0,57	3,78
3.	0,43	3,72
Ø	0,52	3,74

Tab. č. 2 – Tabulka naměřených hodnot drsnosti základní smalt + jemný jíl Fero 3%

10.3. Vyhodnocení měření drsnosti po vytažení z fyziologického roztoku

Po vytažení z fyziologického roztoku byla na smaltech naměřena drsnost pomocí dotykového profilometru SURFTEST 301 od firmy Mitutoyo. Měření probíhalo třikrát dle ISO 1997.

Základní smalt + jemný jíl Fero na vzorku Ti

➤ jemný jíl 3%

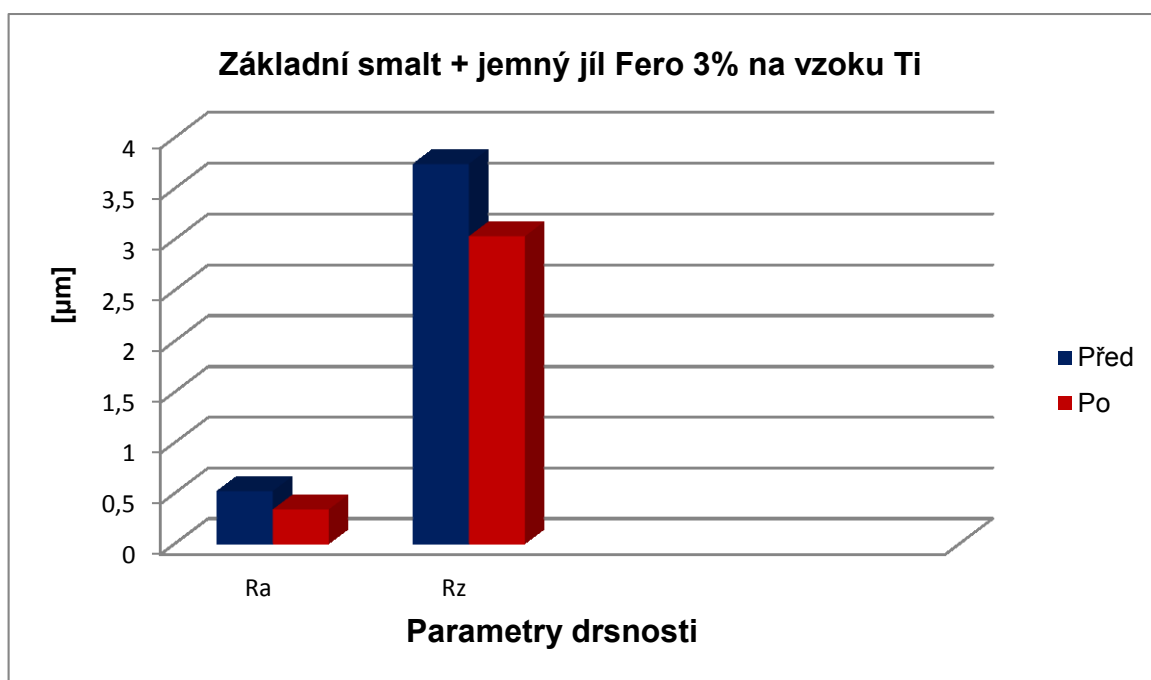
Parametry drsnosti Ti (ISO 5832 – 2)		
Parametry: délka měřeného profilu N = 5 mm, filtr profilu $\lambda_c = 0,8$ mm		
Měření	Ra [μm]	Rz [μm]
1.	0,42	3,33
2.	0,28	3,46
3.	0,31	2,29
Ø	0,34	3,03

Tab. č. 3 – Tabulka naměřených hodnot drsnosti základní smalt + jemný jíl Fero 3%

10.4. Grafické zhodnocení rozdílů drsnosti povrchu sklokeramických povlaků před vložením do fyziologického roztoku a po vytažení

Grafy ukazují porovnání průměrných hodnot drsnosti jednotlivých smaltovaných povrchů před vložením do fyziologického roztoku a po jejich vytažení. Rozdíly základních parametrů jsou zřetelně viditelné.

Hodnota Rz nám udává součet nejvyššího výstupku a nejnižší hloubky prohlubně.



Graf č. 1 – Grafické zhodnocení rozdílů průměrných hodnot, základní smalt + jemný jíl Fero 3%

Na grafu č. 1 jsou zaznamenány viditelné rozdíly průměrných hodnot drsnosti povrchu základního smaltu + jemný jíl Fero 3% na vzorku Ti. Největší výška profilu Rz nám po vytažení z fyziologického roztoku klesla z hodnoty 3,74 μm na hodnotu 3,03 μm .

11. Závěr

Záměrem této práce je studium sklokeramických povlaků v kontaktu s biologickým prostředím. Jako biologické prostředí byl zvolen roztok o koncentraci 9g soli/1 litr vody. Do tohoto roztoku byly po nanesení a vypálení povlaku vzorky uloženy. Expozice probíhala v uzavřených skleněných nádobách při pokojové teplotě 19 – 22 °C po dobu 168 hodin.

Metodika experimentálních prací byla započata výběrem vzorků z čistého Ti. Vzorky byly odmaštěny v zásaditém roztoku Simple Green a následně vysušeny. Pro tvorbu smaltového povlaku byla použita smaltářská břecha složená ze základního smaltu a 3% jemného jílu Fero. Tento povlak byl po vysušení vypálen při teplotě 800°C po dobu 8 minut. Po ochlazení byl vzorek uložen do fyziologického roztoku.

Po celou dobu experimentu byl povrch materiálu sledován, měřen a dokumentován. Měření drsnosti základního materiálu bylo provedeno dle normy ISO 1997 dotykovým profilometrem SURFTEST 301 od firmy Mitutoyo. Všechny vzorky se měřily vždy třikrát a to jak vzorek čistého titanu, vzorek po vypálení i vzorek po vytažení z fyziologického roztoku.

Fotodokumentace povrchů vzorků byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Snímky jednotlivých povrchů byly pořízeny na přístroji ASPEX PSEM eXplorer v laboratoři CPIT (centrum pokročilých inovačních technologií), VŠB-TU Ostrava.

V grafickém znázornění drsnosti povrchu materiálu (graf č. 1) je vidět zřetelný rozdíl průměrných naměřených hodnot drsnosti povrchu základního smaltu + jemný jíl Fero 3% na vzorku Ti před aplikací do fyziologického roztoku a po jeho vyjmutí.

Rozdíl změny povrchu je patrný i při pohledu na pořízené snímky (obr č. 21 a obr č. 23).

Závěrem lze tedy říci, že sklokeramické povlaky vytvářejí na povrchu sloučeniny, které reagují s biologickým prostředím a to prokazatelně ovlivňuje vlastnosti a chování sklokeramických povlaků v kontaktu s biologickým prostředím.

12. Seznam použité literatury

- [1] MOHYLA, M.: Technologie povrchových úprav kovů, VŠB-TU Ostrava, 2006, 156 s, ISBN 80-248-1217-7.
- [2] MOHYLA, M.: Technologie povrchových úprav kovů, VŠB-TU Ostrava, 1987, 251 s.
- [3] BOUŠE, V. a kol.: Smalty a jejich použití v protikorozi ochraně, SNTL, Praha, 1986, 216 s.
- [4] PODJUKLOVÁ, J. a kol.: Nové obzory v poznání vlastností sklokeramických smaltových povlaků, VŠB-TU Ostrava, 2010, 135 s, ISBN 978-80-248-2339-3.
- [5] Wikipedie [online]. 2010 [cit. 2016-1-05]. Smalty. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Smalt>>.
- [6] STRNAD, Z.; URBAN, Z. Bioaktivní sklokeramika nahrazující kost. Neživé náhrady srůstající s živou tkání [online]. 2000, 79, [cit. 2016-01-18]. Dostupný z WWW: <<http://casopis.vesmir.cz/clanky/clanek/id/129>>.
- [7] Lasak.cz, Hydrofilní BIO povrch. Originální koncept bioaktivního povrchu [online]. 2005 [cit. 2016-01-18]. Dostupný z WWW: <http://www.lasak.cz/storage/get/426-2012-11_bio-povrch_cz_v06_mail.pdf>.
- [8] PTÁČEK, L.: Nauka o materiálu II., Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 1999, 357 s, ISBN 80-7204-130-4.
- [9] MOHYLA, M.: Strojírenské materiály I, VŠB-TU Ostrava, 2003, 146 s, ISBN 80-248-0270-8.
- [10] Bionic.cz, MEDXPERT Systém pro osteosyntézu žeber STRASBOURG [online]. 2013 [cit. 2016-01-19]. Dostupný z WWW: <http://www.bionik.cz/dokumenty/Katalog_StraCos_CZ.pdf>.
- [11] BRIXdent s.r.o. - Stomatologické centrum. Implantáty [online]. 2006 - 20016 [cit. 2016-01-19]. Dostupný z WWW: <<http://www.zubar-hradec.cz/implantaty.htm>>.
- [12] Dental Partners – zubí ordinace a implantologie – zubní implantáty [online]. 2013 [cit. 2016-01-19]. Dostupný z WWW: <<http://dentalpartners.cz/poskytovana-pece/implantologie/>>.
- [13] extraStory.cz – starověk/lékařství [online]. 2015 [cit. 2016-01-19]. Dostupný z WWW: <<http://extrastory.cz/zuby-se-vrtaly-uz-pred-9-000-lety-mayove-je-vykladali-drahokamy.html>>.
- [14] Zuby.cz – implantáty [online]. 2007 [cit. 2016-01-19]. Dostupný z WWW: <<http://www.zuby.cz/implantaty/i-implantaty-uvod.html>>.
- [15] Chemické listy – modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace [online]. 2014 [cit. 2016-03-29]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_40-45.pdf>.
- [16] Lasak.cz, Náhrady meziobratlové ploténky [online]. 2015 [cit. 2016-03-29]. Dostupný z WWW: <http://www.lasak.cz/storage/get/552-2015-02_implaspin_cz_mail.pdf>.

- [17] Bionik.cz, Systém pro hrudní osteosyntézu [online]. 2013 [cit. 2016-03-29]. Dostupný z WWW: <http://www.bionik.cz/dokumenty/Katalog_StraTos_CZ.pdf>.
- [18] RMI, s.r.o. – laboratorní technika [online]. 2016 [cit. 2016-04-07]. Dostupný z WWW: <[http://www.rmi.cz/psem-aspek\[1\]](http://www.rmi.cz/psem-aspek[1])>.
- [19] Paru.cas.cz [online]. 2001 [cit. 2016-05-05]. Elektronová mikroskopie pro biology. Dostupné z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>>.
- [20] ČSN EN ISO 4287. Geometrické požadavky na výrobky (GPS). [s.l.] : [s.n.], 1998. 22 s.